

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

2/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

004013755

WPI Acc No: 1984-159297/ 198426

XRAM Acc No: C84-067222

Polymerising chloroprene in aq. alkaline emulsion - in presence of sulphur adding tetraalkylthiuram disulphide in solvent, at specified monomer conversion

Patent Assignee: BAYER AG (FARB)

Inventor: GOBEL W; KONTER W; MULLER E; MUSCH R

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applicat No | Kind | Date | Week |
|------------|------|----------|-------------|------|----------|----------|
| DE 3246748 | A | 19840620 | DE 3246748 | A | 19821217 | 198426 B |
| DE 3246748 | C | 19880707 | | | | 198827 |

Priority Applications (No Type Date): DE 3246748 A 19821217

Patent Details:

| Patent No | Kind | Lan Pg | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|--------|----------|--------------|
| DE 3246748 | A | 13 | | |

Abstract (Basic): DE 3246748 A

In polymerisation of chloroprene in alkaline aq. emulsion in presence of S and opt. of comonomers, at 8-50 deg.C, a soln. of a tetraalkylthiuram disulphide in an organic solvent is added at a monomer conversion of 56-74%, and polymerisation is continued for 3-10% to the final conversion. Amts. are 0.4-0.7 wt.% S, and 0.01-0.15 mole.% thiuram disulphide (I) (pref. tetraethylthiuram disulphide (II)), w.r.t. monomer. Claimed comonomers are up to 10 wt.% of styrene, acrylonitrile, 1-chlorobutadiene, and 2,3-dichlorobutadiene. At higher polymerisation temp., (I) is added at lower monomer conversion, and vice versa, e.g. at 45 deg.C. (I) is added at 63-65% conversion, and at 10 deg.C (I) is added at 70-73% conversion. (I) is esp. used as a soln. in chloroprene. Polymerisation is pref. continuous, esp. in a cascade of stirred vessels, with addn. of (I) to the last vessel. Further (I) may be added, e.g. as a dispersion, before processing the latex to solid rubber. The latex is freed from residual monomer, opt. peptised, and processed.

The latex has stable viscosity. Addn. of amines can be avoided. The polymer is pale, with good vulcanisate and ageing properties, e.g. low compression set.

0/0

Abstract (Equivalent): DE 3246748 C

Chloroprene or its mixt. with up to 10 wt.% styrene, -acrylonitrile, 1-Cl- or 2,3-Cl2-butadiene is polymerised in known manner in an alkaline, aq. soln at 8-50 deg.C (A) in presence of as known 0.4-0.7 wt.% S and (B) adding 0.001-0.015 mol % tetraalkyl thiuramdisulphide dissolved in an organic solvent at a monomer conversion of 56-74% in such a way, that at a higher polymerisation temp. the addition is made at a lower monomer conversion and vice versa. The polymerisation is then continued for a final conversion of 3-10%. The polymerisation can be carried out (dis)continuously. (B) is suitably Et4 thiuramdisulphide and is used as a 5-50% soln.

ADVANTAGE - Addition of amines is not required; a product with a stable viscosity within a technologically advantageous viscosity range is obt'd.

(4pp)

Title Terms: POLYMERISE; CHLOROPRENE; AQUEOUS; ALKALINE; EMULSION; PRESENCE ; SULPHUR; ADD; TETRA; ALKYL; THIURAM; DI; SULPHIDE; SOLVENT; SPECIFIED; MONOMER; CONVERT

Derwent Class: A12; G03

International Patent Class (Additional): C08F-036/18

File Segment: CPI



DEUTSCHES
PATENTAMT

②1 Aktenzeichen: P 32.46 748.6
②2 Anmeldetag: 17. 12. 82
④3 Offenlegungstag: 20. 6. 84

Behördeneigentum

DE 3246748 A1

⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Musch, Rüdiger, Dipl.-Chem. Dr., 5060
Bergisch-Gladbach, DE; Müller, Eberhard,
Dipl.-Chem. Dr., 4047 Dormagen, DE; Konter,
Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr., 4040 Neuss, DE; Göbel,
Wilhelm, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur Polymerisation von Chloropren in Gegenwart von Schwefel

Die Polymerisation von Chloropren in alkalisch wäßriger Emulsion in Gegenwart von Schwefel und Tetraalkylthiuramdisulfid zu einem viskositätsstabilen Produkt mit einem technologisch günstigen Viskositätsbereich gelingt, wenn man das Tetraalkylthiuramdisulfid, gelöst in einem organischen Lösungsmittel, bei einem Monomerenumsatz von 50 bis 74% zusetzt und noch 3 bis 10% bis zum Endumsatz weiter polymerisiert.

DE 3246748 A1

ORIGINAL INSPECTED

Patentansprüche

1. Verfahren zur Polymerisation von Chloropren in alkalisch wäßriger Emulsion in Gegenwart von Schwefel und Tetraalkylthiuramdisulfid und gegebenenfalls weiteren mit Chloropren copolymerisierbaren Monomeren bei Temperaturen von 8 bis 50°C, dadurch gekennzeichnet, daß man das Tetraalkylthiuramdisulfid gelöst in einem organischen Lösungsmittel bei einem Monomerumsatz von 56 bis 74 % zusetzt und noch 3 bis 10 % bis zum Endumsatz weiter polymerisiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei höherer Polymerisationstemperatur die Thiuramdisulfid-Zugabe bei niedrigeren Monomerumsätzen und umgekehrt erfolgt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 0,4 bis 0,7 Gew.-% Schwefel und 10^{-3} bis $1,5 \cdot 10^{-2}$ Mol-% Thiuramdisulfid, jeweils bezogen auf Monomer, zusetzt.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Comonomere Styrol, Acrylnitril, 1-Chlorbutadien und 2,3-Dichlorbutadien in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmonomer, einsetzt.

17.12.82

3246748

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

5090 Leverkusen, Bayerwerk

Zentralbereich

Patente, Marken und Lizenzen Jo/by-c

18.12.82

Verfahren zur Polymerisation von Chloropren in Gegenwart von Schwefel

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von vulkanisierbaren schwefelmodifizierten Polychloroprenkautschuken in Gegenwart von Tetraalkylthiuramdisulfiden.

- 5 Chloroprenpolymere und Copolymere sind vielseitig verwendbare Elastomere mit z.B. guter Öl-, Lösungsmittel- und Fettbeständigkeit sowie hoher Flammfestigkeit. Innerhalb der Chloroprencopolymerisate sind die schwefelmodifizierten Polymerisate hervorzuheben, die wertvolle Eigenschaften besitzen und deshalb eine breite Anwendung
- 10 gefunden haben. Hervorragende Mastizierbarkeit und das Vulkanisationsvermögen ohne den Zusatz von Thioharnstoff-Beschleunigern müssen dabei besonders vorteilhaft bewertet werden, so daß Artikel, wie Keilriemen und Luftfederbälge aufgrund der von ihnen geforderten hohen
- 15 dynamischen Belastbarkeit bevorzugt aus diesen Spezialpolymerisaten gefertigt werden.

17.10.88

3246748

-2-3.

Die Herstellung von Copolymerisaten aus 2-Chlorbutadien-1,3 (Chloropren) und Schwefel in Gegenwart von Emulgatoren und Aktivatoren in wäßrig alkalischer Emulsion ist bekannt (vgl. Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Thieme Verlag Stuttgart, Bd. XIV/1, Makromolekulare Stoffe, S. 101 ff.).

Die beschriebenen Polymerisate sind in Benzol zum größten Teil unlöslich und werden daher durch Zusatz eines schwefelhaltigen organischen Peptisierungsmittels, wie Tetraalkylthiuramdisulfid in einem 2-Stufenverfahren in benzollösliche Chloroprenpolymerisate bis zum technologisch günstigen Viskositätsbereich abgebaut.

Tetraalkylthiuramdisulfide wirken weiterhin als Abstopper für die Polymerisation.

Es ist daher nicht überraschend, daß bei der wäßrigen Emulsionspolymerisation von Chloropren mit Schwefel in Gegenwart von Tetraethylthiuramdisulfid im ökonomisch günstigen Einstufenverfahren, wobei dieses als Molekulargewichtsregler wirken soll, zur Erreichung eines bestimmten Umsatzes wesentlich mehr Aktivator verbraucht wird als in Abwesenheit dieses Produktes (Deutsche Offenlegungsschrift 26 45 920, Seite 4). Zur Lösung dieses Problems wird die Anwendung eines ausgewählten Emulgatorsystems und die zusätzliche Verwendung sekundärer und/oder tertiärer aliphatischer Amine vorgeschlagen.

Der an sich ungewollte Zusatz des Amins hat zur Folge, daß der Kautschuk zu schnell vulkanisiert und darüber hinaus erheblich verfärbt ist.

5 Weiterhin bringt die Zugabe von Tetraethylthiuramdisulfid zu Reaktionsbeginn eine schlechte Lagerstabilität mit sich, die sich in einem Viskositätsanstieg während mehrwöchiger Lagerung zeigt (Deutsche Auslegeschrift 1 271 405, Beispiel 2 B).

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Polymerisation von Chloropren in alkalisch wäßriger Emulsion in Gegenwart von Schwefel und Tetraalkylthiuramdisulfid und gegebenenfalls weiteren mit Chloropren copolymerisierbaren Monomeren bei Temperaturen von 8 bis 50°C bereitzustellen, das auf den Zusatz von Aminen
15 verzichtet und ein viskositätsstabiles Produkt mit einem technologisch günstigen Viskositätsbereich liefert.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man der Polymerisation bei einem Monomerumsatz von 56 bis 74 % ein Tetraalkylthiuramdisulfid, gelöst in
20 einem organischen Lösungsmittel zusetzt und noch 3 bis 10 % bis zum Endumsatz weiterpolymerisiert.

Der Latex wird nach Ende der Polymerisation wie üblich vom restlichen Monomeren befreit, gegebenenfalls noch peptisiert und aufgearbeitet. Man erhält auf diese Weise
25 ein helles schwefelhaltiges Polychloropren mit sehr guten

- Vulkanisateigenschaften und gutem Alterungsverhalten, z.B. niedrigem Compressions-Set und günstigem mechanischem Wertebild der Vulkanisate nach Alterung. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird das günstige
- 5 Eigenschaftsbild besonders dann erreicht, wenn man das Thiuramdisulfid in Chloropren gelöst eindosiert.

- Der Monomerumsatz, bei dem die Zugabe des Thiuramdisulfids erfolgt, hängt von der Polymerisationstemperatur ab und zwar erfolgt bei hoher Temperatur die Zugabe bei
- 10 niedrigeren Monomerumsätzen und umgekehrt. Bei einer Polymerisationstemperatur von 45°C wird z.B. bei 63-65 % Monomerumsatz, bei einer Polymerisationstemperatur von 10°C wird z.B. bei 70-73 % Umsatz die Thiuramdisulfidlösung zugesetzt.

- 15 Die Menge des Thiuramdisulfid-Zusatzes richtet sich daher nach dem Schwefelgehalt des Polymeren und dem angestrebten Viskositätsniveau des peptisierten Polychloroprens. Bei einem Schwefelgehalt, der üblicherweise bei 0,4-0,7 Gew.-% Schwefel, dosiert man etwa $1 \cdot 10^{-3}$ bis
- 20 $1,5 \cdot 10^{-2}$ Mol-% Thiuramdisulfid jeweils bezogen auf eingesetztes Monomer, als Lösung ein, entgast und setzt gegebenenfalls vor dem Aufarbeiten zum Festkautschuk noch Thiuramdisulfid z.B. als Dispersion zu, um das Viskositätsniveau noch einmal zu senken.

- 25 Die Polymerisation kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen, wobei die kontinuierliche Herstellungsweise bevorzugt ist. Hierzu bietet sich eine Rührkesselkaskade an, bei der das Tetraalkylthiuramdisulfid im letzten Kessel zugesetzt wird.

Geeignete Comonomere sind z.B. Styrol, Acrylnitril, 1-Chlorbutadien und 2,3-Dichlorbutadien in Mengen bis zu 10 Gew.-%, bezogen auf Gesamtmonomer.

5. Als Tetraalkylthiuramdisulfid eignet sich besonders Tetraethylthiuramdisulfid (TETD), das man gemäß Deutscher Offenlegungsschrift 2 349 313 herstellen kann und als 5-50 %ige Lösung eindosiert.

- 10 Die Aufarbeitung des Latex kann durch Gefrierkoagulation gemäß Deutscher Offenlegungsschrift 2 645 921 durchgeführt werden.

In den folgenden Beispielen wird als Katalysator eine Lösung von 10 g Kaliumpersulfat und 0,2 g Natrium- β -anthrachinonsulfonat in 490 g Wasser eingesetzt.

Beispiel 1Herstellung des Polymerlatex I (Vergleichsbeispiel)

970 g 2-Chloropren und 30 g 2,3-Dichlorbutadien werden
in 1500 g Wasser, dem 55 g einer 70 %igen disproportionierten
5 Harzsäure, 5 g Natriumsalz eines Naphthalinsulfonsäure-
Formaldehyd-Kondensationsproduktes, 5 g Natriumhydroxid,
3 g wasserfreies Natriumpyrophosphat, 5 g Triisopropanol-
amin und 12 g Schwefeldispersion (50 %ig) zugesetzt sind,
emulgiert.

10 Die Emulsion wird mit Stickstoff gespült, auf 50°C er-
wärmt und durch Zugabe von Katalysatorlösung gestartet.
Während der Polymerisation wird weiter Katalysatorlösung
so eindosiert, daß die Temperatur des Ansatzes 50°C nicht
übersteigt. Nach einem Monomerumsatz von 65 % wird mit
15 1 g Phenothiazin abgestoppt und das überschüssige Mono-
mere bei vermindertem Druck durch Wasserdampfdestilla-
tion abgetrennt. Man erhält einen Latex mit einer Fest-
stoffkonzentration von 26,5 bis 27,0 Gew.-%.
Es wurden 18 ml der Katalysatorlösung verbraucht.

20 Beispiel 2Herstellung des Polymerlatex II (Vergleichsbeispiel)

Man verfährt nach Beispiel 1 und setzt dem Ansatz vor
Reaktionsbeginn noch 3,0 g TETD zu.

Um einen Monomerumsatz von 65 % zu erreichen, mußte mit
25 46 ml der Katalysatorlösung aktiviert werden.

Beispiel 3Herstellung des Polymerlatex III (Erfindungsgemäßes Beispiel)

- Man verfährt nach Beispiel 1, dosiert jedoch bei einem Monomerumsatz von 61 % 10 g bzw. 20 g TETD (IIIa bzw. 5- IIIb) gelöst in 20 g bzw. 40 g Chloropren in das Reaktionsgefäß ein und polymerisiert weiter bis zu einem Monomerumsatz von 66 %. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach Beispiel 1. Der Katalysatorverbrauch lag bei 17 ml.

Beispiele 4-8 Lagerungsstabilität

- 10 Man peptisiert die Latices I bis III 4 Stunden bei 45°C mit verschiedenen TETD- und n-Dibutylamin-Mengen und arbeitet die Proben unter Zusatz von TETD als Stabilisator auf. Die Mooney-Viskosität der Polymerproben bestimmt man nach DIN 53 523. Zur Ermittlung der Viskosität werden die Proben 3 Tage bei 70°C gelagert. Die 15 Viskosität wird erneut bestimmt. Je stabiler die Produkte sind, umso geringer ist die Viskositätsdifferenz (Δ ML) zwischen den Messungen.

17.10.69

3246748

- 8-9

| Beispiel | 4* | 5* | 6* | 7 | 8 |
|--|-----|-------|-------|------|------|
| Latex | I | IIa | IIb | IIIa | IIIb |
| TETD als Lösung (g) | 0 | 3,0** | 3,0** | 10 | 20 |
| TETD als Disper- sion (g) | 15 | 0 | 0 | 12 | 0 |
| n-Dibutyl- amin (g) | 0,5 | 0 | 0 | 0,5 | 0 |
| TETD-Nachsatz (g) (Disper- sion) | 10 | 17 | 22 | 0 | 0 |
| Gesamt-TETD (Menge im An- satz, g) | 25 | 20 | 25 | 22 | 20 |
| ML-4 (ME) | 50 | 50 | 48 | 49 | 52 |
| ML-4 (ME, 3 Tage 70°C) | 46 | 67 | 61 | 47 | 49 |
| Δ ML | -4 | +17 | +13 | -2 | -3 |

*) Vergleichsbeispiel

**) zu Reaktionsbeginn

Beispiel 9 Polymerfarbe

Die nach Beispiel 4, 7 und 8 hergestellten Polymerlatices werden auf einer Kühlwalze ausgefroren und getrocknet. Der erfindungsgemäß hergestellte Kautschuk besitzt danach eine hellere Eigenfarbe. Zur Beurteilung der Farbe wurden die Polymeren in Toluol gelöst (20 Gew.-%), aus dieser Lösung 1 mm dicke Filme gegossen und nach dem Trocknen deren Farbe den Musterkarten RAL (Ausschusses für Lieferbedingungen und Gütesicherung beim Deutschen Normenausschuß (DNA), 6 Frankfurt/M. 1 Gutleutstr. 163-167) zugeordnet.

| Polymer aus Beispiel | Polymerfarbe nach RAL |
|----------------------|-----------------------|
| 4* | 1024 |
| 7 | 1002 |
| 8 | 1001 |

*) Vergleichsbeispiel

Aus der Tabelle geht deutlich hervor, daß man mit der erfindungsgemäßen Methode einen Kautschuk mit wesentlich hellerer Eigenfarbe (Beispiel 4) erhält.

Beispiel 10 Compression-Set

Der Compression-Set oder Druck-Verformungsrest wird nach DIN 53 517 bestimmt. Er dient der Bestimmung des Ver-

- haltens von Elastomeren unter konstanter Verformung und gibt an, welcher Verformungsanteil eines Prüfkörpers zu einem bestimmten Zeitpunkt nach Entspannung bezogen auf das Zusammendrücken zurückgeblieben ist. Man bestimmt
- 5 die Werte an einem Vulkanisat, hergestellt aus einer Polymer-Rußmischung nach ISO-Norm 2 475 und bei 150°C vulkanisiert. Der Druck-Verformungsrest soll möglichst niedrig sein.

| Polymer aus Beispiel | 4* | 7 |
|----------------------------|------|------|
| CS, 22 Stdn. bei 70°C (%) | 19,4 | 14,9 |
| CS, 70 Stdn. bei 100°C (%) | 78 | 67 |

10 Beispiel 11 Verhalten der Vulkanisate bei Alterung

- Die Polymer-Testmischung wird nach ISO-Norm 2 475 hergestellt und bei 150°C in 3 Stufen vulkanisiert (20, 40, 60 Minuten). Man bestimmt die Festigkeit und die Dehnung nach DIN 53 455 sowie den Festigkeits- und Dehnungsab-
- 15 fall nach einer Heißluftalterung von 7 Tagen bei 120°C.

| Polymer aus Beispiel | 7 | 4* |
|----------------------------|------|------|
| Festigkeit (MPa) | 20,0 | 20,5 |
| (ungealtert) | | |
| Festigkeit (MPa) | 16,1 | 14,2 |
| (7 Tage 120°C) | | |
| Abfall in % | 19,5 | 30,7 |
| Dehnung, ungealtert (%) | 555 | 555 |
| Dehnung (7 Tage 120°C) (%) | 240 | 200 |
| Abfall (%) | 57 | 64 |

*) Vergleichsbeispiel

17.12.63

3246748

- 17- 12.

Wie die Beispiele 10 und 11 zeigen, besitzt das Vulkansat des erfindungsgemäß hergestellten Polymeren (7) einen deutlich besseren Compression-Set und ein günstigeres Verhalten bei Alterung als das Vergleichsbeispiel (4).